

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
14. Februar 2002 (14.02.2002)

PCT

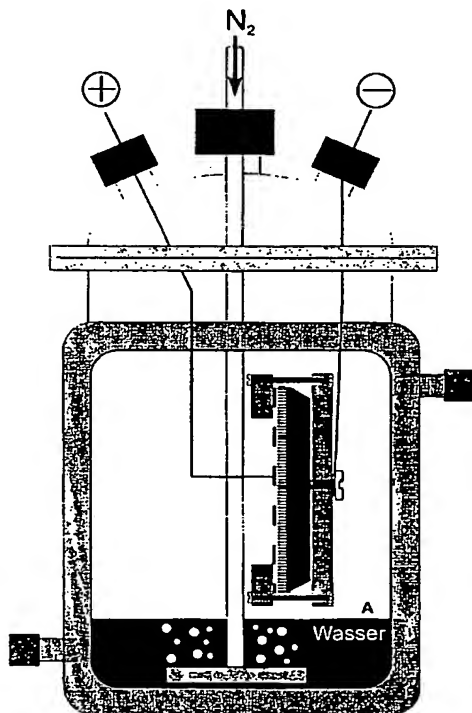
(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
WO 02/13301 A1

- (51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: H01M 8/10, 4/88 (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): FORSCHUNGSZENTRUM JÜLICH GMBH [DE/DE]; Wilhelm-Johnen-Strasse, 52425 Jülich (DE).
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/DE01/02830 (71) Anmelder und (72) Erfinder: HEMPELMANN, Rolf [DE/DE]; St. Herblainer Strasse 11, 66386 St. Ingbert (DE).
- (22) Internationales Anmeldedatum: 21. Juli 2001 (21.07.2001) (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): LÖFFLER, Marc-Simon [DE/DE]; Am Lorenzberg 4, 66121 Saarbrücken (DE). SCHMITZ, Heinz [DE/DE]; Buchenweg 7, 52428 Jülich (DE). NATTER, Harald [DE/DE]; Heinkelstrasse 15, 66117 Saarbrücken (DE). DIVISEK, Jiri [DE/DE]; Gutenbergstrasse 34, 52428 Jülich (DE).
- (25) Einreichungssprache: Deutsch (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): LÖFFLER, Marc-Simon [DE/DE]; Am Lorenzberg 4, 66121 Saarbrücken (DE). SCHMITZ, Heinz [DE/DE]; Buchenweg 7, 52428 Jülich (DE). NATTER, Harald [DE/DE]; Heinkelstrasse 15, 66117 Saarbrücken (DE). DIVISEK, Jiri [DE/DE]; Gutenbergstrasse 34, 52428 Jülich (DE).
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
- (30) Angaben zur Priorität: 100 38 862.0 4. August 2000 (04.08.2000) DE

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: METHOD FOR COATING A MEMBRANE ELECTRODE UNIT WITH A CATALYST AND DEVICE FOR CARRYING OUT THE METHOD

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR BESCHICHTUNG EINER MEMBRAN-ELEKTRODEN-EINHEIT MIT KATALYSATOR UND VORRICHTUNG DAFÜR



A... WATER

(57) Abstract: The invention relates to a method for electrochemically depositing a catalyst, especially a noble metal, from a precursor layer which is present on a membrane and in which the catalyst material is present in the form of salts that are soluble in the membrane material. According to the method, the membrane is surrounded by an atmosphere containing water vapour during the deposition process, this atmosphere ensuring the stability and ionic conductivity of the membrane. In contrast to methods used up until now, this prevents the soluble catalyst salt from being dissolved out the precursor layer. The method can be carried out in a simple device comprising a sealable vessel which can be advantageously tempered, a holder for receiving a membrane/precursor unit, a gas supply and electrical contacts.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur elektrochemischen Abscheidung eines Katalysators, insbesondere Edelmetall, aus einer auf einer Membran befindlichen Precursorschicht, in dem das Katalysatormaterial in Form von im Membranmaterial löslichen Salzen vorliegt. Bei den Verfahren wird die Membran während der Abscheidung von einer Wasserdampfhaltigen Atmosphäre umgeben, die die Stabilität und die ionische Leitfähigkeit der Membran sicherstellt. Anders als bislang üblich wird so ein Herauslösen des löslichen Katalysatorsalzes aus der Precursorschicht vermieden. Das Verfahren kann in einer einfachen Vorrichtung mit einem verschliessbaren, vorteilhaft temperierbaren Gefäss, einer Halterung zur Aufnahme einer Membran/Precursor-einheit, einer Gaszuführung sowie elektrischen Kontakten durchgeführt werden.

WO 02/13301 A1



(74) **Gemeinsamer Vertreter: FORSCHUNGSZENTRUM JÜLICH GMBH**; Personal und Recht-Patente (PR-PT), Wilhelm-Johnen-Strasse, 52425 Jülich (DE).

**Veröffentlicht:**

— mit internationalem Recherchenbericht

(81) **Bestimmungsstaaten (national):** CA, US.

(84) **Bestimmungsstaaten (regional):** europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR).

*Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.*

## B e s c h r e i b u n g

### Verfahren zur Beschichtung einer Membran-Elektroden- Einheit mit Katalysator und Vorrichtung dafür

---

#### Technisches Gebiet

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Beschichten einer Membran-Elektroden-Einheit einer Brennstoffzelle mit Katalysator sowie eine dafür geeignete Vorrichtung.

5

#### Stand der Technik

Die Membran-Elektroden-Einheit (MEA), die aus sandwich-artig angeordneten Schichten Elektrode/Membran/Elektrode zusammengesetzt ist, stellt das zentrale Element einer Brennstoffzelle dar. Für Brennstoffzellen, deren Betriebstemperaturen 0 bis 150 °C betragen, werden ionenleitende Festelektrolyt-Membranen auf Polymerbasis verwendet. Die Anode für die Wasserstoffoxidation und die Kathode für die Sauerstoffreduktion sind vorwiegend mit Platin. Die Anode für die Methanoloxidation der Direkt-Methanol-Brennstoffzelle (DMFC) mit beispielsweise mit Platin-Ruthenium belegt.

10

15

20

Das Prinzip einer Brennstoffzelle ist aus der Druckschrift "K. Kordes, G. Simander: Fuel Cells and their Applications", VCH Weinheim, 1996", bekannt.

25

Es werden dort ferner verschiedene Verfahren zur Herstellung von Membran-Elektroden-Einheiten (MEA) für Brennstoffzellen beschrieben. Die katalytisch aktive Schicht befindet sich danach an der Phasengrenze zwischen der Gasdiffusionsschicht (backing layer) und dem Polymerelektrolyten.

Die Aufbringung des Katalysators kann typischerweise auf zwei Wegen erfolgen: Einerseits kann die Elektrode durch Auftragen einer dünnen Platinschicht auf die Diffusionsschicht der Gasdiffusionselektrode aufgebracht werden (Electrochimica Acta 38 (1993) 1661).

4Andererseits kann die Katalysatorschicht auf die Membran aufgebracht werden, wie es zum erstenmal z.B. im US Patent 3,297,484 dargestellt wurde. Eine ausführliche Darstellung unterschiedlicher Beschichtungsverfahren befindet sich in der Druckschrift Advances in Electrochemical Science and Technology, Volume 5, R. C. Alkire, editor, Wiley-VCH Verlag, Weinheim, 1997.

Die meisten nach diesen Verfahren hergestellten katalytischen Schichten haben eine relativ hohe Katalysatorbelegung mit dem Edelmetall, so daß insbesondere im Falle der DMFC eine so hohe Katalysatorbelegung resultiert, daß das ganze Verfahren unwirtschaftlich erscheint.

20 Aus US 5,084,144 sowie aus der Druckschrift E. J. Taylor et al., Journal of the Electrochemical Society, Vol. 139 (1992) L45-46 ist ein elektro-chemisches Beschichtungsverfahren zur Herstellung von Gasdiffusions Elektroden mit dem Ziel bekannt, eine besonders niedrige Platinbelegung durch hohe Platinausnutzung zu erreichen. Dies erfolgt nach der elektro-chemischen Beschichtungsmethode automatisch, da sich die Metallkeime nur dort abscheiden können, wo sich auch die elektrochemisch aktive Dreiphasengrenze befindet. Verfahrensgemäß wird zur Herstellung einer dünnen, katalytisch aktiven Schicht eine elektrolytische Abscheidung eines Katalysatormetalls aus einem Galvanikbad durchgeführt. Ein Nachteil besteht darin, daß bei diesem Verfahren teure edelmetallhaltige Galvanikbäder erforder-

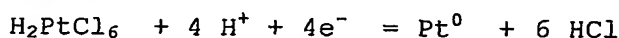
lich sind, die aufwendig und kostenintensiv aufgearbeitet werden müssen. Außerdem ist die Nutzung des im Galvanikbad gelösten Edelmetalls sehr beschränkt, so daß die durch optimierte Abscheidung erhaltenen Vorteile beispielsweise durch Spülvorgänge rückgängig gemacht werden.

Um diese Nachteile zu beseitigen, wurde in DE 197 20 688 C1 ein Verfahren vorgeschlagen, bei dem das in der Nafion-Lösung gelöste Edelmetallsalz als eine Precursorschicht zwischen die Diffusionsschicht der Elektrode und die Elektrolytschicht gebracht und anschließend das Edelmetall elektrochemisch zielgerichtet zwischen dem Elektronenleiter und dem Elektrolyten in der aktiven Dreiphasen-Zone abgeschieden wird. Vorteilhaft ist bei diesem Verfahren, daß keine teuren Galvanikbäder mehr erforderlich sind.

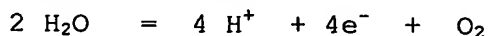
Die entsprechenden Reaktionsgleichungen sind:

20

Kathode (Precursor):



Gegenelektrode:



25

Die Ausführung des Verfahrens ist in DE 197 20 688 C1 beschrieben. Da das Verfahren vor allem für Polymer-elektrolyt-Membranen als MEA-Elemente einer Brennstoffzelle gedacht ist, muß dabei gewährleistet sein, daß die Membran zur Aufrechterhaltung ihrer Leitfähigkeit während des Beschichtungsverfahrens kontinuierlich mit Wasser befeuchtet wird. Die Membran wird in Kontakt mit flüssigem Wasser gebracht, das Wasser dringt durch die Membran durch und die Membran wird auf dieser Weise stabil im befeuchteten Zustand gehalten. Es hat sich allerdings gezeigt, daß das Wasser teilweise die was-

35

serlöslichen Edelmetallsalze aus der aktiven Zwischenschicht herausspülen kann, so daß hierbei unerwünschte Materialverluste entstehen können. Es ergibt sich daher die Notwendigkeit, diesen Nachteil zu beseitigen.

5

#### Aufgabe und Lösung

Die Aufgabe der Erfindung ist es, ein Verfahren zur Verfügung zu stellen, bei der eine Katalysatorbeschichtung einer Membran für eine Brennstoffzelle derart erfolgt, daß die Menge an einzusetzendem Katalysatormaterial minimiert wird, und eine nahezu vollständige Nutzung des Katalysatormaterials in der Beschichtung gewährleistet wird.

10

Weiterhin ist es die Aufgabe der Erfindung, eine geeignete Vorrichtung zur Durchführung des oben genannten erfindungsgemäßen Verfahrens zu schaffen.

15

Die Aufgaben werden gelöst durch ein Verfahren gemäß Hauptanspruch sowie durch eine Vorrichtung gemäß Nebenanspruch. Weitere vorteilhafte Ausführungsformen ergeben sich aus den jeweils rückbezogenen Ansprüchen.

20

#### Darstellung der Erfindung

Das Verfahren zur elektro-chemischen Abscheidung eines Katalysators aus einer Precursorschicht für eine Brennstoffzelle gemäß Anspruch 1 umfaßt die folgenden Schritte:

25

1. Eine Precursorschicht, die den Katalysator enthält, wird auf eine Membran aufgebracht.
2. Während der Abscheidung befindet sich die Membran ein einer wasserdampfhaltigen Atmosphäre.

30

Die Precursorschicht im Sinne der Erfindung ist eine Schicht, die das Membranmaterial, z. B. Nafion enthält, und das Katalysatormaterial, z. B. in Form von im Membranmaterial löslichen Salzen, umfaßt.

5 Katalysatoren, die für einen Einsatz in einer Brennstoffzelle geeignet sind, sind beispielsweise: Edelmetalle (Platin Pt, Ruthenium Ru) in Reinform und/oder auch als Mischungen. Sie katalysieren die elektrochemische Umsetzungen der Brenn- bzw. Oxidationsmittel  
10 in der Brennstoffzelle.

Bei der Membran handelt es sich typischerweise um eine ionenleitende-Festelektrolyt-Membran, z. B. auf Polymerbasis. Ein handelsüblicher Vertreter dieser Membran  
15 ist Nafion®. Weitere geeignete Membranen mit ähnlichen Eigenschaften sind z. B. DOW-Membran® oder Neosepta®.

Erfindungsgemäß wurde gefunden, daß es bei der Abscheidung aus einer Precursorschicht ausreicht, die Membran  
20 in einer wasserdampfhaltigen Atmosphäre zu halten. Diese Atmosphäre bewirkt, daß die ionische Leitfähigkeit der Membran während der Abscheidung sichergestellt und die Stabilität der Membran gewährleistet ist. Unter einer wasserdampfhaltigen Atmosphäre im Sinne der Erfindung ist eine Atmosphäre mit einem Partialdruck von  
25 Wasser von 0,01 - 2,0 bar zu verstehen. Das bedeutet, daß auch schon bei Wassergehalten, die deutlich unterhalb der Sättigung der Atmosphäre liegen, die vorteilhaften Wirkungen auftreten...

30

Die Abscheidung des metallischen Katalysators findet vorteilhaft nur in dem Bereich statt, in dem sowohl der

ionische Kontakt zur Membran als auch ein elektronische Kontakt vorliegen.

5 Gleichzeitig kann aber bei den erfindungsgemäßen Verfahren auf ein Nachträgliches Spülen, wie es beim Stand der Technik üblich ist, verzichtet werden. Dadurch kommt es auch regelmäßig zu keinerlei Verlust an Katalysatormaterial, wie sie sonst regelmäßig durch die Spülvorgänge eintreten.

10 Das erfindungsgemäße Verfahren ist apparativ einfach durchzuführen, da lediglich ein temperierbares Gefäß benötigt wird, in der eine wasserdampfhaltige Atmosphäre vorliegt, und in der die elektro-chemische Abscheidung des Katalysators aus der Precursorschicht stattfindet.  
15

Vorteilhaft wird bei dem Abscheideverfahren eine wasserdampfhaltige Luft- oder Stickstoffatmosphäre eingesetzt. Weitere Möglichkeiten einer geeigneten Atmosphäre sind wasserdampfhaltige Schutzgase. Die Atmosphäre sollte keinerlei chemische Reaktionen mit der Membran oder der Precursorschicht eingehen. Beispielsweise sollte bei Verwendung von wasserlöslichen Katalysatormaterial in der Precursorschicht die Atmosphäre nicht  
20 reduktive Eigenschaften haben, da der Katalysator undefiniert in der Precursorschicht chemisch abgeschieden werden konnte. Wasserlösliches Katalysatormaterial weist den Vorteil auf, daß es einfach zu handhaben ist und auch in dem Membranmaterial löslich ist.  
25

30

Um die Partikelgröße der abgeschiedenen Katalysator-  
teilchen zu kontrollieren, kann entweder das Konstant-



strom- oder das Pulsstromverfahren zur Abscheidung eingesetzt werden.

5 Das Verfahren wird vorteilhaft bei moderaten Temperaturen um Raumtemperatur durchgeführt. Eine obere Temperaturgrenze ergibt sich für den Fachmann aus den eingesetzten Materialien, insbesondere den Katalysatorsalzen.  $\text{Pt}(\text{NO}_3)_2$  als lösliches Katalysatorsalz zersetzt sich bei ca. 250 °C, während  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  sich schon bei  
10 50°C zersetzt, so daß diese Temperaturen bei einer Abscheidung mit diesem Katalysatorsalz unterschritten werden sollte.

15 Die erfindungsgemäße Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens gemäß Nebenanspruch umfaßt:

- ein verschließbares Gefäß,
- Mittel zur Einstellung einer wasserdampfhaltigen Atmosphäre innerhalb des Gefäßes, sowie
- eine Halterung für eine Membran/Precursoreinheit,
- 20 - elektrische Kontakte, zur Erzeugung eines elektrischen Feldes in einer in die Halterung eingebrachte Membran/Precursoreinheit.

25 Ein einfaches, für das Verfahren geeignetes Gefäß ist beispielsweise ein Glasbehälter mit Deckel. Weiterhin umfaßt die Vorrichtung ein Mittel zur Einstellung einer wasserdampfhaltigen Atmosphäre innerhalb des Gefäßes. Dieses Mittel kann in einer Gaszuführung zum Gefäß bestehen, bei welchem das Gas vor dem Eintritt in das  
30 Gefäß mit Wasser gesättigt wird, z. B. in Form einer vorgeschalteten Waschflasche. Dabei muß jedoch nicht zwingend eine Sättigung des Gases mit Wasserdampf erreicht werden. Zur elektro-chemischen Abscheidung ist innerhalb des Gefäßes eine Halterung zur Aufnahme der

Membran/Precursoreinheit vorgesehen. Die Halterung umfaßt dabei vorteilhaft eine elektrisch leitende Auflage für die Precursorschicht und ein Mittel zur homogenen Verteilung einer elektrischen Ladung auf die Membran, beispielsweise in Form eines Graphitnetzes.

Durch geeignete elektrische Kontakte an der Halterung kann ein elektrisches Feld in der Membran/ Precursoreinheit erzeugt werden.

Vorteilhaft findet die Wasserdampfanreicherung der Atmosphäre direkt im Gefäß statt. Dabei wird Gas, z. B. Stickstoff, über eine Zuleitung an den Boden des Gefäßes geleitet, wobei über dem Austritt eine Wassersäule steht. Das austretende Gas perlt durch geeignete Austrittsöffnungen der Zuleitung (Fritten) durch das Wasser und wird so mit Wasserdampf angereichert. Durch Temperierung kann die Anreicherung verstärkt werden. Dazu kann das Gefäß vorteilhaft temperierbar ausgestaltet sein. Bei dieser Ausführungsform ist darauf zu achten, daß die Halterung für die Membran/Precursoreinheit nicht in direktem Kontakt mit dem Wasser steht und die elektrischen Kontakte entsprechend isoliert sind.

25

#### Beschreibung der Zeichnungen

Die Figur 1 zeigt schematisch die katalytisch aktive Zone zwischen der nur Elektronen leitenden backing layer der Elektrode und dem nur Ionen leitenden Elektrolyten (Membran). Nur in dieser Zone kommt es zur Abscheidung des metallischen Katalysators. Einerseits gelangen die Elektronen aus der Elektrode nur bis dorthin, da der Elektrolyt selbst nicht Elektronen leitend ist. Andererseits befinden sich nur in dieser Zone die zunächst ionischen Katalysatorsalze zusammen mit dem Io-

nen leitenden Elektrolytmaterial. Nur an den Kanälen, die durch das Elektrolytmaterial in dieser Zone gebildet wird (schwarz dargestellte Kanäle) kommt es vorteilhaft zum Kontakt zwischen ionischen Katalysator-  
5 teilchen und Elektronen aus der Elektrode und damit zu einer Abscheidung des metallischen Katalysators in Form einzelner Partikel (grau dargestellte Punkte). Zusätzlich sind in dieser Figur Kohlenstoffpartikel eingezeichnet, wie sie beispielsweise bei einer Kohle ent-  
10 haltenen Precursorprobe auftreten.

In Figur 2a ist eine mögliche Ausführungsform der erfindungsgemäßen Vorrichtung zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens dargestellt. Die Vorrichtung  
15 besteht aus einem verschließbaren und temperierbaren Behälter. Vorteilhaft kann ein solches Glasgefäß eine Waschflasche sein. Der Boden des Gefäßes ist mit Wasser bedeckt. In das Gefäß führt eine Gaszuleitung derart, daß sie das Gas am Boden des Gefäßes durch eine Spru-  
20 delvorrichtung (Fritte) zuführt. Dadurch kann sichergestellt werden, daß die oberhalb des Wassers einstellende Gasatmosphäre mit Wasser gesättigt ist. Die Temperierung des Gefäßes und des Wassers sorgen für eine entsprechende Partialdruckeinstellung des Wassers in  
25 der Gasphase.

Weiterhin ist eine Haltevorrichtung für die zu bearbeitende Membran mit dem aufgebracht Precursor oberhalb des Wasserspiegels vorgesehen. Elektrische Kontakte werden von außen in den Behälter an die Haltevorrich-  
30 tung heran geführt.

In Figur 2b ist eine Ausführungsform der erfindungsgemäßen Haltevorrichtung detaillierter dargestellt. Die-

ses Ausführungsbeispiel ist für eine einseitige Katalysatorbeschichtung vorgesehen.

Die Membran/Precursoreinheit wird zwischen eine Glaskohlenstoffschicht und ein Graphitnetz mit aufgelegtem Pt-Gitter zwischen zwei PE-Träger eingeklemmt. Dabei grenzt die Precursorschicht an die Glaskohlenstoffschicht und die Membran an das mit einem Oxidationskatalysator beschichteten Graphitnetz an. Im Fall der einseitigen Beschichtung kann ein PE-Träger als Platte ausgebildet sein. Die Glaskohlenstoffschicht und das Pt-Gitter sind elektrisch kontaktiert. Die Kombination Pt-Gitter und Graphitnetz bewirken eine gleichförmige elektrische Kontaktierung der Membran über die gesamte Oberfläche. Diese Kombination kann auch anders gestaltet werden.

In Figur 3 werden die Unterschiede in der Zusammensetzung der katalytisch aktiven Schicht vor und nach der elektro-chemischen Abscheidung anhand von Röntgendiffraktogrammen verdeutlicht. Vor der Abscheidung ist kein metallisches Platin im Diagramm zu erkennen, während nach der Abscheidung einzelne Peaks auf die Abscheidung von metallischem Platin in unterschiedlichen Ebenen, z. B. (Pt (111), Pt(200), Pt(220) usw. schließen lassen.

#### Ausführungsbeispiele

Das Edelmetallsalz (z. B. Pt-Salz) oder Edelmetallsalz-Gemisch (z. B. Pt/Ru-Salz) wird nach einem geeigneten Verfahren auf die Membran aufgetragen. Es soll ein wasserlösliches Salz verwendet werden, beispielsweise  $\text{Pt}(\text{NO}_3)_2$  oder  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  (Hexachloroplatinsäure). Hierbei wird folgendermaßen verfahren:

1.  $\text{Pt}(\text{NO}_3)_2$ 

Die Platinnitratlösung wird mit der Nafion-Lösung vermischt und auf eine PTFE-Folie gegossen und getrocknet. Anschließend wird die Schicht bei 130 °C auf die Nafion117-Membran gepreßt. Es wurde folgende Precursorprobe erhalten:

Probe 1: 0,5 mg Pt/cm<sup>2</sup> (10% Nafion)

## 2. Hexachloroplatinsäure

Vulcan XC-72 wird mit der Nafion-Lösung versetzt, vermischt und auf eine Teflonfolie gesprüht. (Nafion-Gehalt: 21,4%)

Die Schicht wird getrocknet und bei 130 °C auf eine Nafion-Membran gepreßt. Danach wird die Teflonfolie abgezogen. Auf die verbliebene Kohleschicht wird eine Mischung von Hexachloroplatinsäure mit Nafion gepinselt und abschließend bei 35 - 40 °C getrocknet.

Es wurde folgende Precursorprobe erhalten:

Vulcan XC-72: 1,73 mg / cm<sup>2</sup>

Platin: 1,0 mg / cm<sup>2</sup>

Pt auf Kohle: 36,63%

Nafion-Gehalt: 36,43%

Die mit Platin beschichtete Membran wird so auf einen Kohlenstoffträger aufgebracht, daß die Precursorschicht sich auf der dem Kohlenstoff zugewandten Seite befindet. Die Membran wird mit einem Graphitnetz als Zuleitung auf den Kohlenstoffträger gepreßt. Die erfindungsgemäße Vorrichtung wird in einem mit Wasser gefüllten Gefäß so befestigt, daß sie keinen Kontakt mit flüssigem Wasser hat. Die zur Abscheidung erforderlichen Zuleitungen wird im oberen Teil des Gefäßes angebracht.

Das ganze Gefäß wird mit Stickstoff als Trägergas be-  
spült, der zur Wasserdampfsättigung durch das Wasser  
hindurch geleitet wird.

5 Es erfolgt anschließend z. B. eine galvanostatische  
Edelmetallabscheidung mit gepulstem elektrischen Strom.  
Als Ergebnis wird eine mit elektrochemisch abgeschiede-  
nem Katalysator beschichtete Membran erhalten, die als  
10 MEA in einer Polymerelektrolyt-Brennstoffzelle einge-  
setzt werden kann. Der Unterschied in der Zusammenset-  
zung der katalytisch aktiven Schicht vor der Abschei-  
dung (kein metallisches Pt) und nach der Abscheidung  
(metallisches Pt nachgewiesen) wird im Röntgendiffrak-  
togramm in Figur.3 deutlich.

15

#### Gewerbliche Anwendbarkeit

Das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung einer  
mit Katalysator beschichteten Membran-Elektroden-  
Einheit für eine Brennstoffzelle besitzt gegenüber dem  
20 Stand der Technik den Vorteil, daß kein aufwendiges  
Galvanikbad notwendig ist. Im Vergleich mit üblichen  
Abscheidungen aus einer Precursorschicht weist das er-  
findungsgemäße Verfahren den Vorteil auf, daß während  
der Abscheidung kein teures Katalysatormaterial heraus-  
25 gelöst wird. Zudem kann auf die sonst üblichen Spülgän-  
ge verzichtet werden, bei denen es regelmäßig zum Ver-  
lust des herausgelösten Katalysatormaterials kommt.

Das apparativ einfach durchzuführende Verfahren führt  
somit zu einer deutlichen Kostenersparnis bei der Her-  
30 stellung von effektiven mit Katalysator beschichteten  
Membran-Elektroden-Einheiten durch Reduzierung der be-  
nötigten Katalysatormengen.

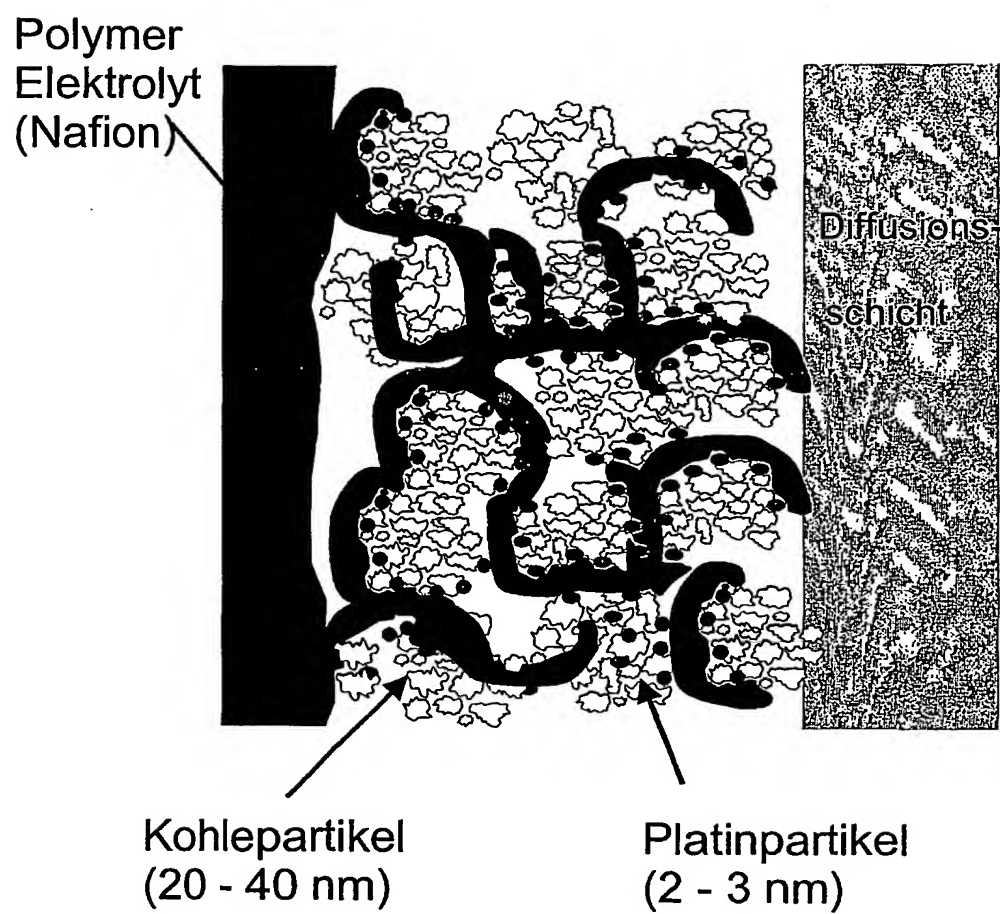
# P a t e n t a n s p r ü c h e

---

- 5        1. Verfahren zur elektro-chemischen Abscheidung eines  
Katalysators aus einer Precursorschicht für eine  
Brennstoffzelle mit den Schritten
- eine Precursorschicht wird in Kontakt zu einer
  - 10        - während der Abscheidung befindet sich die Membran  
in einer wasserdampfhaltigen Atmosphäre.
- 15        2. Verfahren nach vorhergehendem Anspruch,  
gekennzeichnet durch  
eine wasserdampfhaltige Atmosphäre mit einem Wasser-  
partialdruck im Bereich von 0.01 - 2.0 bar.
- 20        3. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche,  
gekennzeichnet durch  
eine wasserdampfhaltige Luftatmosphäre.
- 25        4. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche,  
gekennzeichnet durch  
ein wasserlösliches Katalysatorsalz in der Precur-  
sorschicht.
- 30        5. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche,  
gekennzeichnet durch  
eine Pulsabscheidung.

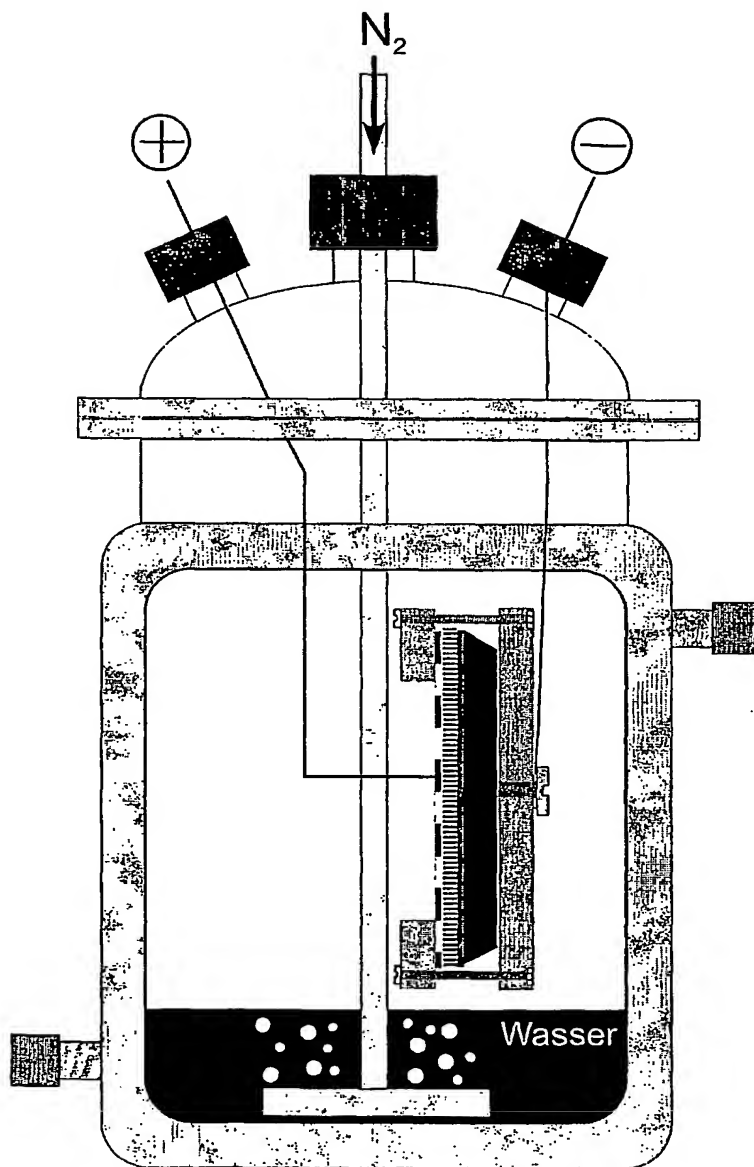
6. Vorrichtung zur Durchführung des Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche umfassend
- ein temperierbares verschließbares Gefäß,
  - Mittel zur Einstellung einer wasserdampfhaltigen Atmosphäre innerhalb des Gefäßes,
  - eine Halterung für eine Membran/Precursoreinheit,
  - elektrische Kontakte, zur Erzeugung eines elektrischen Feldes in einer in die Halterung eingebrachte Membran/Precursoreinheit.
7. Vorrichtung nach vorhergehendem Anspruch gekennzeichnet durch eine Gaszuführung mit vorgeschalteter Waschflasche als Mittel zur Einstellung einer wasserdampfhaltigen Atmosphäre innerhalb des Gefäßes.
8. Vorrichtung nach Anspruch 6 gekennzeichnet durch
- ein Gefäß zur Aufnahme von Wasser,
  - eine Gaszuführung, die das Gas zum Boden des Gefäßes leitet, als Mittel zur Einstellung der wasserdampfhaltigen Atmosphäre
  - eine Halterung, die so plaziert ist, daß die Membran/Precursoreinheit keinen Kontakt zum Wasser in dem Gefäß hat.



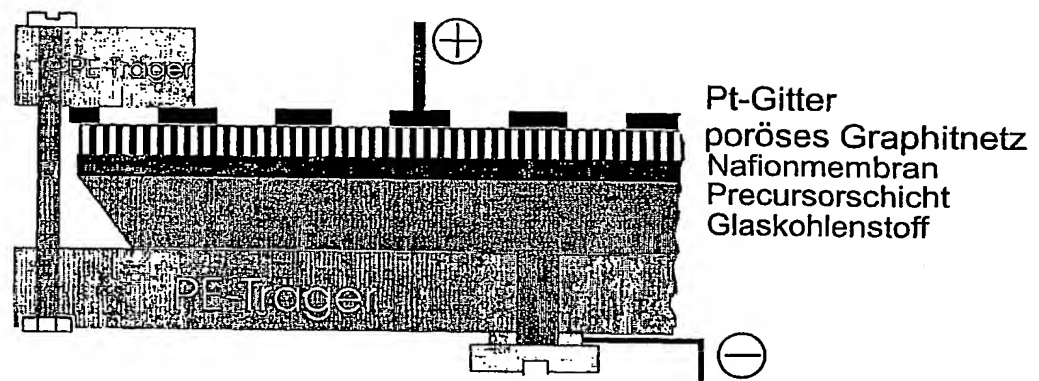


Figur 1

2/3



Figur 2



Figur 3

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/DE 01/02830

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
IPC 7 H01M8/10 H01M4/88

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
IPC 7 H01M

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)  
EPO-Internal, WPI Data, PAJ

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	-DE 197-20 688 C- (KERNFORSCHUNGSANLAGE JUELICH) 18 June 1998 (1998-06-18) cited in the application the whole document	1-8
A	US 5 084 144 A (REDDY N R K VILAMBI ET AL) 28 January 1992 (1992-01-28) cited in the application the whole document	1-5

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

\* Special categories of cited documents:

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- \*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- \*B\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

Date of mailing of the international search report

19 October 2001

30/10/2001

Name and mailing address of the ISA.

Authorized officer

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Engl, H

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/DE 01/02830

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)	Publication date
DE 19720688	C	18-06-1998	DE	19720688 C1	18-06-1998
			WO	9853515 A1	26-11-1998
			EP	0988656 A1	29-03-2000
US 5084144	A	28-01-1992	EP	0603175 A1	29-06-1994
			WO	9304222 A1	04-03-1993

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/DE 01/02830

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES  
IPK 7 H01M8/10 H01M4/88

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)  
IPK 7 H01M

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A.	DE-197-20-688 C (KERNFORSCHUNGSANLAGE-JUELICH) 18. Juni 1998 (1998-06-18) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument	1-8-
A	US 5 084 144 A (REDDY N R K VILAMBI ET AL) 28. Januar 1992 (1992-01-28) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument	1-5

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

\*A\* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

\*E\* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

\*L\* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

\*O\* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

\*P\* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

\*T\* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

\*X\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

\*Y\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

\*Z\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

19. Oktober 2001

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

30/10/2001

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde  
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Beauftragter ...

Engl, H

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/DE 01/02830

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
DE 19720688	C	18-06-1998	DE	19720688 C1	18-06-1998
			WO	9853515 A1	26-11-1998
			EP	0988656 A1	29-03-2000
US 5084144	A	28-01-1992	EP	0603175 A1	29-06-1994
			WO	9304222 A1	04-03-1993